

様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 23 年 5 月 27 日現在

機関番号： 13401

研究種目： 特定領域研究

研究期間： 2006 ～ 2010

課題番号： 18069005

研究課題名（和文） InAlN 系多接合タンデム太陽電池の研究

研究課題名（英文） A research on InAlN-based tandem solar cells

研究代表者

山本 あき勇（YAMAMOTO AKIO）

福井大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号： 90210517

研究成果の概要（和文）： InN 系タンデム太陽電池に関する基礎技術を確認するために、InAlN、InGaIn および InAlN/InGaIn ヘテロ構造の MOVPE 成長について検討した。常圧 MOVPE 成長を採用し、成長温度と TMI/(TMI+TMA) 供給比の最適化により、In 組成 1 ～ 0.5 の InAlN 単結晶膜を実現した。成長膜は室温でも強いフォトルミネッセンスを示すことがわかった。一方、InGaIn についても、成長温度と TMI/(TMI+TEG) 供給比の最適化により、全組成域の単結晶膜を実現した。Cp₂Mg を Mg 源として用い、InGaIn への Mg ドーピングについて検討し、In 組成 0.25 までの InGaIn の p 形化を実現した。これらの成果を基に、n-In_{0.3}Al_{0.7}N/p-In_{0.2}Ga_{0.8}N ヘテロ構造素子を初めて実現し、光起電力を確認した。

研究成果の概要（英文）： MOVPE growth of InAlN, InGaIn and InAlN/InGaIn hetero-structures has been studied in order to develop basic technologies for InN-based tandem solar cells. The MOVPE growth of InAlN was performed at 730 Torr at a substrate temperature in the range 600-700°C. A single-crystalline InAlN films with an In content of 1-0.55 were successfully grown by adjusting growth temperature and TMI/(TMI+TMA) molar ratio. Such films showed strong photoluminescence even at room temperature. For InGaIn, single crystalline films with full composition range were successfully grown by changing growth temperature and TMI/(TMI+TEG) molar ratio. P-type In_xGa_{1-x}N with In content up to 0.25 was prepared using Cp₂Mg as Mg source. Based on these achievements, a n-In_{0.3}Al_{0.7}N/p-In_{0.2}Ga_{0.8}N hetero-structure was successfully prepared for the first time and its photo-response was confirmed.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合 計 |
|---------|------------|------|------------|
| 2006 年度 | 23,500,000 | 0 | 23,500,000 |
| 2007 年度 | 20,100,000 | 0 | 20,100,000 |
| 2008 年度 | 7,700,000 | 0 | 7,700,000 |
| 2009 年度 | 7,500,000 | 0 | 7,500,000 |
| 2010 年度 | 6,600,000 | 0 | 6,600,000 |
| 総 計 | 65,400,000 | 0 | 65,400,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 ・ 電子・電気材料工学

キーワード：高効率太陽光発電材料・素子, InAlN, InGaIn, ヘテロ構造, MOVPE

1. 研究開始当初の背景

高効率太陽電池実現の最も有効な方法は
禁止帯幅の異なる太陽電池を多数積層した

タンデム太陽電池を実現することである。タンデム太陽電池の作製には禁止帯幅 0.6 ～ 2.5eV の半導体材料が必要である。これまで

に開発されたタンデム太陽電池の代表例は GaInP(1.8eV)/GaAs(1.4eV)/Ge(0.67 eV)系の3接合構造であり、4接合以上は未だ実現されていない。

近年、InNの薄膜成長技術の進歩により、その禁止帯幅が約0.7eVであることが明らかとなった。その結果、InAlNにおいて0.7~6.2eVの任意の禁止帯幅の材料が実現されることが明らかになり、In-rich InAlNがタンデム太陽電池用材料として注目されるようになった。例えば、InAlNを用いて6~10接合のタンデム太陽電池が実現できれば、50%以上の変換効率が期待できる。しかしながら、In-rich InAlNの薄膜成長については検討例が少なく、高品質薄膜形成やpn接合形成が可能かどうかは明らかになっていなかった。

2. 研究の目的

本研究は、多(~10)接合InAlN系タンデム太陽電池の実現に向けて、MOVPE法によるIn-rich InAlNの成長とMgドーピング、ならびにInAlN/InGaNヘテロ構造の作製等に関する基本技術を開発することを目的としている。

3. 研究の方法

本研究で使用したMOVPE装置は横型反応管方式のものである。InAlN膜、InGaN膜はサファイア基板(0001)面上にGaNバッファを用いて600~700℃の温度で成長させた。また、InN系材料のMOVPE法の主要な欠点である、N源としてのNH₃の熱分解率の低さの問題解決のために、Pt系金属触媒援用MOVPEについても検討した。この検討では、サセプター直上に配置したNH₃導入管内にPt、Irを設置した。MgドーピングのためのMg源にはCp₂Mgを用いた。成長膜の評価として、X線回折、吸収端測定による混晶組成の決定、X線ロックングカーブ(XRC)による結晶性評価、フォトルミネッセンス(PL)測定、Hall測定による電氣的・光学的特性の評価を行った。

4. 研究成果

4.1 MOVPE法によるIn-rich InAlNの成長と評価

横型反応管方式のMOVPE法を用い、基板温度とTMI/(TMI+TMA)比をパラメータとして成長膜の組成を調べた。図1から、一般的な傾向として、成長温度の上昇とともにAlの取り込みが抑制されることがわかる。本検討では長さ180mmのサセプターを用いたが、この傾向はサセプター上の下流ほど顕著であることがわかった。類似の現象はInAlNのMBE

成長においても観測されている。今回の場合は、下流ほどAl取り込み量が低下すること、常圧成長であることから、TMIのparasitic反応による下流域へのTMI供給不足が原因であると考えられる。なお、今回の検討の範囲では、X線回折パターンからは明瞭な相分離現象は見られなかったが、RHEED観察では成長温度650℃以上で多結晶膜になる場合がみられた。図1からわかるように、気相中のTMI/(TMI+TMA)比を低下させ、成長温度を600℃程度まで下げることによって、In組成100~55%のInAlN膜が得られる。

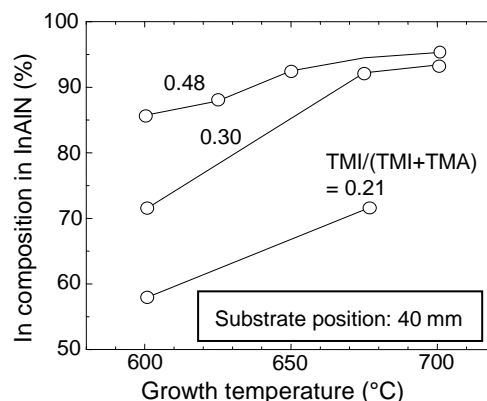


図 1. TMI/(TMI+TMA)比をパラメータとしたInAlN中のIn組成の成長温度依存性

得られたInAlN膜についてPLスペクトルを測定した。その結果を図2に示す。この結果からわかるように、室温でもPLスペクトルが観測され、InN膜のPLスペクトルに比べても大きな強度差はみられないことがわかった。

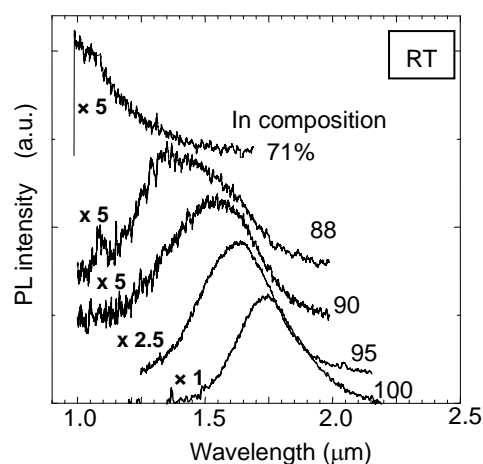


図 2. 異なったIn組成のInAlN膜の室温フォトルミネッセンススペクトル

4.2 In-rich InAlN の Mg ドーピング効果

In 組成約 90% の InAlN 膜について Mg ドーピング効果を調べた。なお、Mg ドープ膜は成長後窒素ガス中で 500°C、30 分の活性化熱処理を施した。その結果、残留キャリア濃度は Mg ドーピングを行ってもほとんど変化せず、Mg ドープ InN の場合と類似の結果となった。ところで、In 組成 0~25% の InGa_{1-x}N の場合、 10^{19}cm^{-3} 台の残留ドナが存在しても Mg ドープによる補償効果が明確に確認でき p 型化することがわかっている。このことから、今回、補償効果が確認できなかったのは残留ドナ濃度が高いことが主要な原因ではないと考えられる。

4.3 MOVPE 法による InGa_{1-x}N の成長と評価

上記のように、In-rich InAlN の p 型化がかなり困難なことがわかったことから、n-InAlN と p-InGa_{1-x}N とのヘテロ接合の実現を目指すこととした。

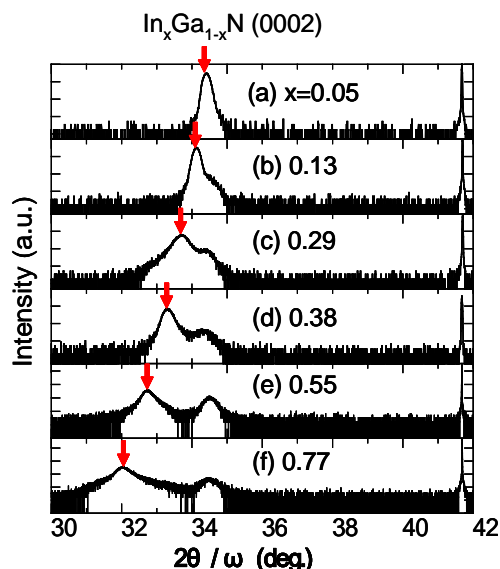


図 3. 異なった In 組成の InGa_{1-x}N 膜 2θ/ω X 線回折プロファイル

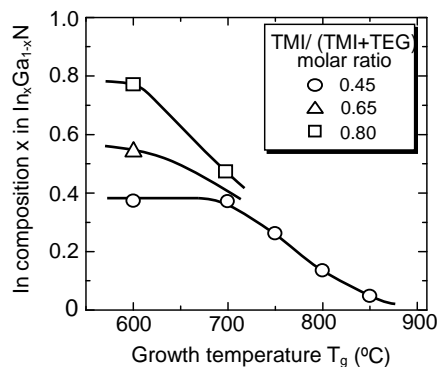


図 4. TMI/(TMI+TEG) モル比をパラメータとした InGa_{1-x}N 膜中の In 組成の成長温度依存性

報告者らはすでに In 組成 0.25 までの InGa_{1-x}N の単結晶膜成長を実現している。本検討では、成長温度と TMI/(TMI+TEG) 供給比の最適化により、組成域の拡大を図った。図 3 は成長させた InGa_{1-x}N 膜の X 線回折図形である。すでに In 組成 1~0.8 の InGa_{1-x}N 膜は実現されているので、この結果を加えると、全組成域で相分離や金属 In 析出のない InGa_{1-x}N が得られることがわかる。図 4 は、成長膜の In 組成と成長温度との関係を示したものである。成長温度と TMI 供給比を調整することにより全組成域の InGa_{1-x}N 成長が可能となった。

4.4 InGa_{1-x}N の Mg ドーピング効果

InGa_{1-x}N の p 型化に関しては比較的多くの報告があつて、In 組成約 0.6 までの InGa_{1-x}N の p 型化と 10^{19}cm^{-3} の正孔濃度を実現したという報告がある一方、In 組成が比較的低い場合でも Mg 添加による相分離が生じることが報告されており、不明な点が多い。

今回、In 組成 0.37 までの InGa_{1-x}N の Mg 添加挙動について検討した。図 5 は、Cp₂Mg 供給量と Hall 測定により求めたキャリア濃度との関係である。ここに示すように、Cp₂Mg 供給量 2~5% の領域で、正孔濃度が約 10^{19}cm^{-3} の p 型化を示す Hall 測定結果が得られた。この結果は Chang らの結果と類似している。しかしながら、n 型から p 型への変化が急であり、さらに、Cp₂Mg 供給量 3% 以下の範囲で明確なキャリア補償効果がみられないばかりでなく、Cp₂Mg 供給量をさらに増すと n 型伝導で電子濃度が緩やかに減少することがわかった。この減少がキャリア補償効果を示すものとも考えることもできるが、これは Mg 添加による結晶性劣化の可能性が大きい。因みに、Hall 測定で p 型電導が示された InGa_{1-x}N (In: 0.3~0.4) 膜上に n 型の InGa_{1-x}N、InAlN 膜を形成したが、整流性や光応答は確認できな

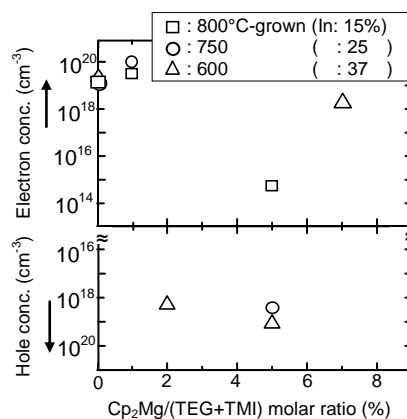


図 5. Hall 測定で求めた InGa_{1-x}N 中の電子、ホール濃度の Cp₂Mg/(TEG+TMI) 比依存性

かった。これまでに報告しているように、In 組成の増大とともに Mg の活性化率が低下するとともに、Mg 添加自体が InGa_{0.6}N の結晶性低下を引き起こすため、p 型化がより困難になるように思われる。従って、p 型化には成長結晶の高品質化が鍵であると思われ、このことは InAlN にも当然当てはまるものと考えられる。

4.5 InAlN/InGa_{0.6}N へテロ構造素子の作製

上記のように、現在までのところ、In 組成 0.55 の InAlN と全組成域の InGa_{0.6}N が形成できている。そこで、これらのへテロ構造の形成を検討した。図 6 は、In_{0.4}Ga_{0.6}N 上に In_{0.57}Al_{0.43}N を形成した場合と In_{0.57}Al_{0.43}N 上に In_{0.4}Ga_{0.6}N を形成した場合の X 線回折結果である。In_{0.4}Ga_{0.6}N 上に In_{0.57}Al_{0.43}N を形成した場合にはほぼ予想どおりの構造が形成されているのに対し、逆の場合は成長後に In_{0.57}Al_{0.43}N のピークが確認できず、さらに金属 In と思われるピークが出現した。図 7 は両試料の表面 SEM 写真である。この結果から、In_{0.57}Al_{0.43}N 上に In_{0.4}Ga_{0.6}N を形成した場合、

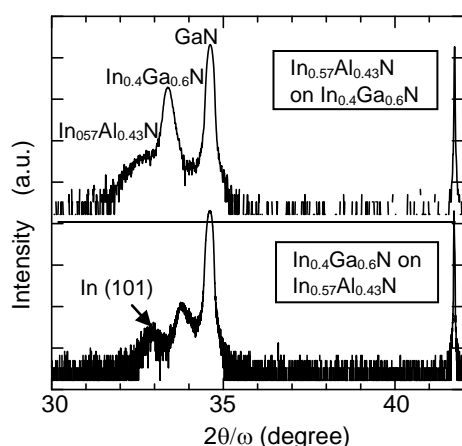


図 6. In_{0.57}Al_{0.43}N on In_{0.4}Ga_{0.6}N と In_{0.4}Ga_{0.6}N on In_{0.57}Al_{0.43}N の X 線回折図形

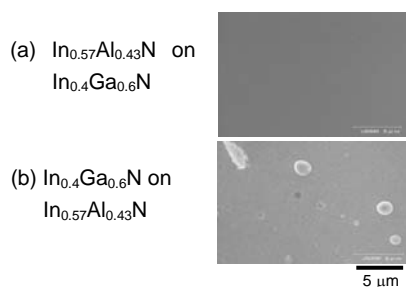


図 7. In_{0.57}Al_{0.43}N on In_{0.4}Ga_{0.6}N と In_{0.4}Ga_{0.6}N on In_{0.57}Al_{0.43}N の表面 SEM 写真

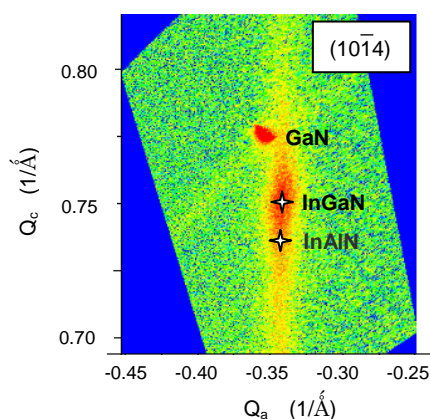


図 8. In_{0.57}Al_{0.43}N on In_{0.4}Ga_{0.6}N 構造の逆格子マッピング

金属 In と思われる物体が表面に存在することがわかる。図 8 は In_{0.57}Al_{0.43}N on In_{0.4}Ga_{0.6}N 構造の逆格子マッピングである。この結果から、In_{0.57}Al_{0.43}N は In_{0.4}Ga_{0.6}N 上でコヒーレント成長していることがわかる。

以上の結果から、In 組成の高い In_{0.57}Al_{0.43}N はその成長温度が In_{0.4}Ga_{0.6}N と同じ (600°C) でも、In_{0.4}Ga_{0.6}N 成長中もしくは待機中に熱劣化することがわかった。

続いて、n-InAlN/p-InGa_{0.6}N へテロ接合素子の作製を検討した。図 9 に作製した素子の構造と電流－電圧特性を示す。今回用いた InGa_{0.6}N の In 組成が 0.2 であるため、格子不整合低減の観点から、InAlN の In 組成を 0.3 とした。図 9 の結果からわかるように、ホモ接合素子に比べて開放端電圧、短絡電流ともに劣っているが、一応、へテロ構造素子として初めて光応答を確認することができた。光応答特性の向上のためには、InGa_{0.6}N、InAlN 両膜の高品質化とともに、InGa_{0.6}N/InAlN 界面特性の改善が重要である。

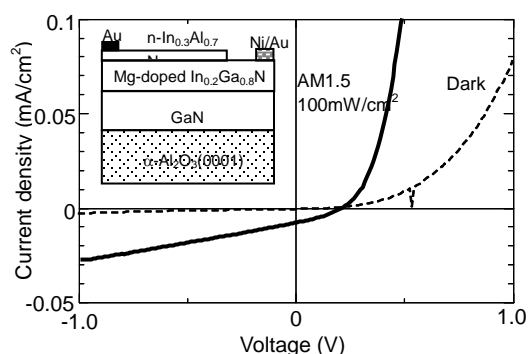


図 9. 作製した n-In_{0.3}Al_{0.7}N/p-In_{0.2}Ga_{0.8}N へテロ構造素子の構造と電流－電圧特性

4.6 NH₃分解触媒援用 MOVPE 成長の検討

NH₃をN源とする窒化物半導体のMOVPE成長では、NH₃の低分解率が大きな問題となっている。もし、何らかの方法でNH₃の分解率を増大できれば、成長膜の高品質化のみならず、成長温度の低減やNH₃の利用効率の向上など、そのメリットは大きい。このような観点から、白金族金属をNH₃分解触媒とする触媒援用MOVPE成長法を提案し検討した。

図10は、触媒援用MOVPE成長法で成長させたInN膜のtiltの膜厚依存性である。成長温度を550℃まで低減することにより、InNの成長中劣化が抑制できることから、優れた結晶性を実現できる。この場合、NH₃分解が促進されるため、成長温度を550℃に低下させてもキャリア濃度の増加はみられない。さらに、GaNの低温成長にこの方法を適用した結果、図11に示すように、成長膜へのC汚染が大幅に抑制されることがわかった。これはNH₃の分解により生じたHの効果によるものと考えられる。図12はInAlNの成長に適用した場合の結果であり、優れた結晶性のInAlN膜が形成できることがわかった。

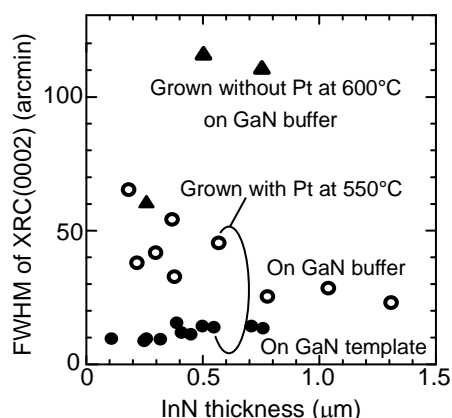


図10. NH₃分解触媒援用MOVPE法で550℃で成長させたInNのX線ロッキングカーブ半値幅。比較のために、通常のMOVPE法で600℃で成長させたInNのデータも示した。

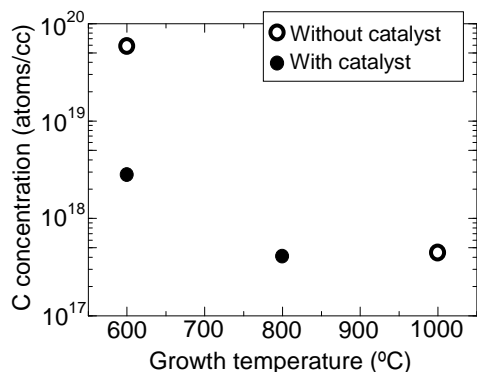


図11. NH₃分解触媒援用MOVPE法で成長させたGaN膜中の炭素濃度のSIMS分析結果

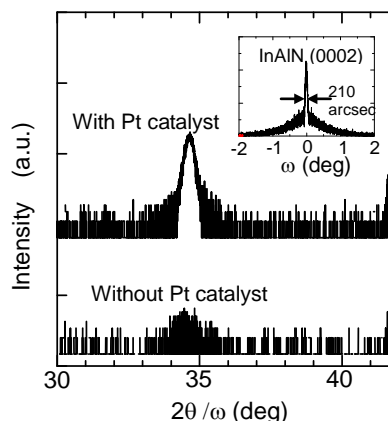


図12. NH₃分解触媒援用MOVPE法で成長させたInAlN膜X線回折パターン。挿入図はX線ロッキングカーブ

以上示したように、NH₃分解触媒援用MOVPE成長法は種々の特長を有し、窒化物半導体の成長に有望な方法であることが確認できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計29件)

- (1) K. Sasamoto, T. Hotta, M. Tanaka, K. Sugita, A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto, Low temperature growth of GaN using catalyst-assisted MOVPE, Phys. Stat. Sol. (c), 査読有, in press.
- (2) K. Sugita, M. Tanaka, K. Sasamoto, A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto, MOVPE growth of InAlN/InGaN heterostructures with an intermediate range of In content, J. Cryst. Growth, 査読有, Vol. 318, 2011, 505-508.
- (3) K. Sasamoto, K. Sugita, A. Hashimoto, A. Yamamoto, Platinum-catalyst-assisted metalorganic vapor phase epitaxy of InN, J. Cryst. Growth, 査読有, Vol. 314, 2011, 62-65.
- (4) A. Yamamoto, Md. R. Islam, T.T. Kang, A. Hashimoto, Recent Advances in InN-based Solar Cells; Status and Challenges in InGaN and InAlN Solar Cells, Phys. Stat. Sol. (c), 査読有, Vol. 7, 2010, 1309-1316.
- (5) A. Yamamoto, K. Sugita, A. Hashimoto, Elucidation of factors obstructing quality improvement of MOVPE-grown InN, J. Cryst. Growth, 査読有, Vol. 311, 2009, 4636-4640.
- (6) T.T. Kang, M. Yamamoto, M. Tanaka, A. Hashimoto, A. Yamamoto, Effect of gas flow on the growth of In-rich AlInN films by metal-organic chemical vapor deposition, J. Appl. Phys. 査読有, Vol.106, 2009, 053525.
- (7) T.T. Kang, M. Yamamoto, M. Tanaka, A. Hashimoto, A. Yamamoto, R. Sudo, A. Noda, D. W. Liu, K. Yamamoto, Terahertz characterization of semiconductor alloy AlInN: negative imaginary conductivity and its meaning, OPTICS

LETTER, 査読有, Vol.34, 2009, 2507-2509.

(8) T.T. Kang, A. Hashimoto, A. Yamamoto, Raman scattering of In-rich $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$: Unexpected two-mode behavior of $A_1(\text{LO})$, Phys. Rev. B, 査読有, Vol.79, 2009, 033301.

(9) Md. R. Islam, K. Sugita, M. Horie, A. Hashimoto, A. Yamamoto, Mg doping behavior of MOVPE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.4$), J. Cryst. Growth, 査読有, Vol.311, 2009, 2817-2820.

(10) M. Horie, K. Sugita, A. Hashimoto, A. Yamamoto, MOVPE growth and Mg doping of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.4$) for solar cell, Solar Energy Materials and solar cells, 査読有, Vol.93, 2009, 1013-1015.

(11) Y. Houchin, A. Hashimoto, A. Yamamoto, Atmospheric-pressure MOVPE growth of In-rich InAlN, Phys. Stat. Sol. (c), 査読有, Vol. 5, 2008, 1571-1574.

(12) K. Iwao, A. Yamamoto, A. Hashimoto, New nitridation technique for mosaicity control in RF-MBE InN growth, Phys. Stat. Sol.(c), 査読有, Vol.5, 2008, 1771-1773.

〔学会発表〕(計 107 件)

(1) A. Yamamoto, K. Sasamoto, K. Sugita, A. Hashimoto, (招待講演) Catalyst-assisted MOVPE growth of InN and GaN, European Materials Research Society 2011 Spring Meeting, Nice, France, 2011年5月

(2) K. Sugita, K. Sasamoto, A. Hashimoto, A. Yamamoto, Growth temperature dependence of Cp_2Mg supply effects on MOVPE InN growth, 2010 International Workshop on Nitride Semiconductors, Tampa, USA, 2010年9月

(3) K. Sugita, M. Tanaka, K. Sasamoto, A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto, MOVPE growth of InAlN/InGaN heterostructures with an intermediate In composition range, 16th International Conference on Crystal Growth, Beijing, China, 2010年8月

(4) K. Sasamoto, K. Sugita, A. Hashimoto, A. Yamamoto, Pt catalyst-assisted metalorganic vapor phase epitaxy of InN, The 51st TMS Electronic Materials Conference, Pennsylvania, USA, 2009年6月

(5) M. Tanaka, M. Yamamoto, T. T. Kang, A. Hashimoto, A. Yamamoto, Adducts formation in MOCVD growth of InAlN: Growth pressure dependence, The 51st TMS Electronic Materials Conference, Pennsylvania, USA, 2009年6月

(6) A. Yamamoto, Md R. Islam, T. T. Kang, A. Hashimoto, (招待講演) Recent Advances in InN-based Solar Cells; Status and Challenges in InGaN and InAlN Solar Cells, European Materials Research Society 2009 Fall Meeting Warsaw, Poland, 2009 年 9 月

(7) A. Yamamoto, (招待講演) Recent advances in MOVPE growth of InN: status and difficulties, 2008 International Symposium on the Physics of Nitride Semiconductors, Hsinchu, Taiwan, 2008 年 1 月

(8) Y. Houchin, A. Hashimoto, A. Yamamoto, MOVPE growth of In-rich InAlN for InAlN tandem solar cell, 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-17), Fukuoka, Japan, 2007 年 12 月

(9) A. Yamamoto, K. Sugita, A. Hashimoto, (招待講演) Status and substrate-related issues for MOVPE InN, European Materials Research Society 2007 Spring Meeting, Strasbourg, France, 2007 年 5 月

〔図書〕(計 1 件)

(1) 山本あき勇, 太陽電池の基礎と応用 (分担執筆)、日本学術振興会第 175 委員会監修 小長井 誠・山口真史・近藤道雄 編著、2010、培風館

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

(1) 名称: In 系Ⅲ族元素窒化物の製造方法及びその装置

発明者: 山本あき勇、橋本明弘

権利者: 福井大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-077643

出願年月日: 2009.03.26

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 あき勇 (YAMAMOTO AKIO)

福井大学 大学院工学研究科 教授

研究者番号: 90210517

(2) 研究分担者

橋本 明弘 (HASHIMOTO AKIHIRO)

福井大学 大学院工学研究科 准教授

研究者番号: 10251985

福井 一俊 (FUKUI KAZUTOSHI)

福井大学 大学院工学研究科 教授

研究者番号: 80156752

(3) 連携研究者

なし。